Uber derivate des anilacetessig...

Gottfried Böhm





Über

Derivate des Anilacetessigesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Gottfried Böhm

aus München.

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule **München** ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. **W. v. Miller,** sowie Herrn Dr. **J. Plöchl,** Privatdocent an der königl. technischen Hochschule, für das mir im reichsten Maasse bezeugte Wohlwollen und für die mir erteilten wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

In einer umfangreichen Abhandlung haben v. Miller und Plöchl[1]) gezeigt, dass alle Schiff'schen Basen, sowie die Oxime und Hydrazone der Fettreihe fähig sind, Blausäure unter Bildung von Nitrilen zu addieren. In jener Abhandlung wurde auch schon die Anlagerung von Blausäure an den Conrad-Limpach'schen Anilacetessigester und der dadurch erhaltene β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylester kurz erwähnt. Das eingehende Studium dieser Verbindung sowie deren Verseifungsprodukte wurde mir zur Aufgabe gestellt.

In der Literatur finden wir bereits eine grössere Arbeit: „Ueber Anilidobrenzweinsäure" von Max Schiller-Wechsler[2]), welcher, um zu einer zweibasischen Anilidosäure zu gelangen, durch Condensation von Anilin mit dem Cyanhydrin des Acetessigesters den β-Cyan-β-anilidobuttersäureaether darstellte und diesen verseifte. Er erhielt durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure das entsprechende Säureamid, den Anilidobrenzweinaminsäureaether und durch Alkoholabspaltung aus diesem eine Substanz, deren Konstitutionsformel festzustellen, ihm trotz mannigfacher Versuche nicht gelang. Schiller-Wechsler spricht diese Substanz als Anilidobrenzweinsäureimid an. Durch Kochen des Säureamids mit Kalilauge kam dann Schiller-Wechsler zu der von ihm gesuchten Anilidobrenzweinsäure, deren Studium ihn zu einigen Condensationsprodukten führte, die später von A. Reissert und F. Tiemann[3]) und dann von A. Reissert allein[4]) genau untersucht wurden. Reissert kam im Laufe dieser Arbeiten auf

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2020.

[2]) ibid. 18, 1037.

[3]) ibid. 19, 622.

[4]) ibid 21, 960, 1362, 1380, 1385, 1942, 3257; 22, 2281; 23, 542, 1620; 24, 314.

einige neue Körper, die er Pyranilpyroïnsäure, Pyranilpyroïnsäurelakton etc. nennt und denen er entsprechende Formeln zuschreibt.

Es entwickelte sich dann eine mehrjährige Polemik zwischen Reissert einerseits und Anschütz[1]) anderseits, in welcher schliesslich Anschütz beweist, dass die Reissert'sche Pyranilpyroïnsäure als Mesakonanilsäure und das Reissert'sche Lakton als Citrakonanil anzusprechen ist.

Ich wiederholte fast sämtliche Versuche von Schiller-Wechsler und fand neben einigen Abweichungen von dessen Angaben eine Reihe neuer Substanzen, sowie auch interessante Spaltungen des β-Cyan-β anilidobuttersäureaethers und der Anilidobrenzweinsäure. Diese Versuche zu beschreiben, ist der Zweck der vorliegenden Schrift.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3252, 6400; 22, 731; 23, 887, 2979; 24, 118 c.

Darstellung der Schiff'schen Base.

Der Anilacetessigester oder Anilbuttersäureäther wurde nach M. Conrad und L. Limpach[1]) dargestellt. In einer Scheidebürette wurden 100 g Acetessigester und 71,5 g frisch fraktioniertes, farbloses Anilin gemischt. Nach ungefähr zwei Stunden zeigte die Trübung des Gemenges eine Wasserabscheidung; nach 24 Stunden hatte sich das Wasser oben angesammelt, worauf dasselbe möglichst genau von der schwereren Schiff'schen Base getrennt wurde. Das Gewicht des abgeschiedenen Wassers betrug 14 g, die theoretische Berechnung verlangt 14,54 g. Das Reaktionsprodukt wurde nun bis zum doppelten Volumen mit Äther verdünnt und diese Lösung durch Schütteln mit kohlensaurem Kali getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes dickes Öl, welches ziemlich beständig ist. Es hat die Zusammensetzung des *Anilacetessigesters*,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N\,.\,C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2 - CO\,.\,OC_2\,H_5 \end{array}$$

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Wasserabscheidung viel rascher vor sich als in der Kälte, in beiden Fällen jedoch quantitativ.

Darstellung des Nitrils.

$$\begin{array}{rcl} & CH_3 & \\ & | & \\ C_6\,H_5\,NH - & C & - CN \\ & | & \\ & CH_2 & - CO\,OC_2\,H_5 \end{array}$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 944.

I. Einwirkung von Blausäure auf Anilacetessigester.

150 g trockenen, in Äther gelösten Anilacetessigesters wurden auf 0^0 abgekühlt und mit dem Zweifachen der berechneten Menge absoluter Blausäure von 0^0 versetzt. Die Temperatur der Mischung stieg hierbei auf 15^0 C. Die Mischung blieb 24 Stunden stehen, dann wurde sie in eine flache Krystallisierschale gegossen, um die überschüssige Blausäure und den Äther unter dem Abzuge verdunsten zu lassen. Die Verdunstung musste wegen der dicken Konsistenz des Öles durch Umrühren unterstützt werden. Es resultierte ein gelb gefärbtes, dickes Öl, dem noch Blausäuregeruch anhaftete.

II. Gleichzeitige Einwirkung von Anilin und Blausäure auf Acetessigester.

Die Darstellung des Nitrils wurde auch auf folgende Weise versucht. Ich liess zu einem gekühlten Gemenge von 14,3 g Anilin und 5 g absoluter Blausäure (mit etwas Äther verdünnt) 20 g Acetessigester zutropfen. Es fand hierbei keine Temperaturerhöhung statt. Erst nach 40 Stunden fing die Flüssigkeit an, sich durch Wasserabscheidung zu trüben, und erst nach dreitägigem Stehen hatte sich das Wasser am Boden des Kölbchens angesammelt. Nach dem Verdunsten des Äthers und der Blausäure resultierte ein dickes, schwach gelbes Öl mit anhaftendem Blausäuregeruch. Die Bildung des Nitrils nach der zweiten Methode geht aber viel langsamer vor sich und zweifellos auch unvollkommener, denn das auf die zweite Art dargestellte Nitril ergab bei nachfolgender Verseifung anilin- und acetessigesterhaltige Produkte, was bei dem nach der ersten Methode erhaltenen Nitril nicht der Fall war.

Die Einwirkung der Blausäure auf die in Äther gelöste, im statu nascendi befindliche Schiff'sche Base, welche Reaktion bei den meisten einfachen Schiff'schen Basen zur Fixierung in Form ihrer Nitrile sehr gut geeignet ist[1]), führt also in diesem Falle zu minder guten Resultaten als die Anlagerung von Blausäure an die fertig hergestellte Schiff'sche Base.

[1]) v. Miller und Plöchl, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2023.

III. Darstellung des Nitrils nach Schiller-Wechsler.

Die Schiller-Wechsler'sche Darstellungsmethode wurde von mir mehrmals mit der grössten Sorgfalt wiederholt, im besonderen wurde die Darstellung des Cyanhydrins des Acetessigesters, wie sie J. Plöchl[1]) angegeben hat, in mehreren kleinen Portionen, sehr langsam und unter Eiskühlung ausgeführt. Die Condensation des Cyanhydrins mit Anilin geschah in einer Druckflasche bei sechsstündiger Erwärmung im Wasserbade auf 75—80° C. Das auf diese Weise gewonnene Nitril ergab bei der Verseifung zum Säureamid nicht viel mehr als die Hälfte der Ausbeute, welche ich bei meinem nach Methode I. dargestellten Nitril erzielte. Ich konnte nur ca. 40% von der berechneten Menge an Verseifungsprodukt erhalten.

Zur Darstellung des β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylaethers ist demnach die unter I. beschriebene Methode als die ergiebigste und auch als die einfachste zu bezeichnen.

Das Produkt der Addition von Blausäure an Anilacetessigester ist ein dickes, ein wenig gelb gefärbtes Öl mit Blausäuregeruch. Eine kleine Probe, für sich oder mit Wasser erwärmt, zeigt Blausäureentwicklung unter Regenerierung von Anilin. Eine Reindarstellung für die Analyse ist nicht möglich; aus der Darstellung und aus den später beschriebenen Ergebnissen der Verseifungen geht jedoch klar hervor, dass dem Produkte die Zusammensetzung des *β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylaethers*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\;| \\ C_6H_5NH - C - CN \\ \qquad\qquad\qquad\;| \\ \qquad\qquad\qquad CH_2 - CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

zukommt und es unterliegt auch keinem Zweifel, dass das vorliegende Nitril mit dem von Schiller-Wechsler dargestellten identisch ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1316.

Versuche mit dem Nitril.

I. Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Verseifung wurde nach der Tiemann'schen Methode[1], die auch Schiller-Wechsler angewendet hat, ausgeführt: 170 g Nitril wurden unter Eiskühlung in reine konzentrierte Schwefelsäure unter fortwährendem Umschwenken langsam eingetragen. Das Öl löste sich in der Schwefelsäure vollständig zu einer klaren rotbraun gefärbten Flüssigkeit auf. Nach 2—3tägigem Stehen gab eine Probe derselben beim Eingiessen in Wasser keine Trübung mehr. Es wurde jetzt die schwefelsaure Lösung, um jeder Erwärmung vorzubeugen, in Eiswasser gegossen unter öfterer Zugabe von Eisbrocken. In dieser Weise verdünnte sich die Flüssigkeit etwa auf das achtfache. Die überschüssige Säure neutralisierte ich zunächst mit krystallisierter Soda, dann mit Ammoniak unter Zugabe von Eis. Es ergab sich dadurch ein fast weisses krystallinisches Ausscheidungsprodukt, welches durch Filtration von der Mutterlauge getrennt wurde. Aus dem Filtrat konnte durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther noch eine kleine Menge Amid erhalten werden. Im Ganzen betrug die Ausbeute an Säureamid ungefähr 70 % der theoretischen Ausbeute.

Dieses Verseifungsverfahren wurde von mir öfters durchgeführt und es zeigte sich — auch bei dem nach Schiller-Wechsler dargestellten Nitril, dass das gewonnene Verseifungsprodukt immer ein Gemenge von zwei Substanzen ist, dem Anilidobrenzweinsäureaether und Anilidobrenzweinimid. Ein Theil des Esteramids spaltet eben immer Alkohol ab unter Bildung des Imids. Wie schon Schiller-Wechsler angibt, erhält man gar keinen Anilidobrenzweinsäureaether, wenn während der Verseifung oder während des Neutralisierens der Schwefelsäure erhebliche Temperatursteigerung eintritt.

Die beiden erwähnten Substanzen gleichen sich in ihren Eigenschaften sehr, unter dem Mikroskope zeigen beide dieselben Formen, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist fast gleich. Schliesslich wurden drei mehr oder minder gut zum Ziele führende

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2030.

Trennungsarten gefunden, welche sich auf folgende Erfahrungen gründen:

a) Das Esteramid ist in Benzol leichter löslich als das Imid.

b) Das Esteramid ist in Wasser schwerer löslich als das Imid.

c) Das Esteramid ist in sehr verdünnter Sodalösung oder Natronlauge viel schwerer löslich als das Imid.

ad a) Da das Benzol ein dem Anilidobrenzweinaminsäureaether gegenüber indifferentes Lösungsmittel ist, muss man demselben vor anderen den Vorzug geben, wenn es sich um Trennung desselben von Imid handelt. Die Trennung wurde folgendermassen ausgeführt:

Eine grössere Quantität des bei der Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Rohproduktes wurde mit soviel Benzol ausgekocht, dass noch ein kleiner Teil ungelöst blieb. Dieser Rest erwies sich immer als Imid. Die erste Krystallisation, welche aus der noch heissen Lösung erfolgte, wurde sofort abfiltriert und erwies sich ebenfalls als Imid. Die benzolische Lösung enthielt jetzt fast nur Esteramid. Es beruht dieser Erfolg auch darauf, dass das Imid aus Benzol viel leichter krystallisiert als das Esteramid, welches in benzolischer Lösung erst allmählich Neigung zur Krystallisation bekommt.

ad b) Wird das Säureamid-Rohprodukt mit wenig Wasser gekocht, so geht das Imid in Lösung, während das Esteramid unter Wasser schmilzt und sich nur wenig löst. Wird dieser Rückstand wiederholt mit Wasser gekocht, so wird dadurch viel Esteramid in Imid übergeführt und man erhält immer wieder Gemische. Am besten krystallisiert man die unter Wasser geschmolzene Masse aus Benzol nach a) um.

ad c) Wird das Rohprodukt mit sehr verdünnter, kalter Sodalösung oder sehr verdünnter, kalter Natronlauge (nur wenige Tropfen Natronlauge mit viel Wasser) wenige Minuten lang geschüttelt, so kann das Imid ziemlich gut vom Esteramid getrennt werden. Das Esteramid bleibt ungelöst; das Imid kann aus der alkalischen Lösung mittelst Essigsäure gefällt werden. Bei längerem Digerieren des Gemisches mit Soda- oder Natronlösung löst sich alles auf und man erhält durch Fällung mit Säure nur Imid. Dasselbe tritt bei Erwärmung ein.

Es soll nun eine kurze Beschreibung der beiden genannten Substanzen folgen:

Anilidobrenzweinaminsäureaethylester.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5 . NH — C — CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

Die Schiller-Wechsler'schen Angaben sind zutreffend. In Bezug auf den Schmelzpunkt von 125°, den Schiller-Wechsler angibt, möchte ich bemerken, dass ich fand, dass die ganz reine Substanz stets bei ungefähr 112° ganz zusammenschmolz, während sich in der Schmelze noch feste Teile befanden. Die völlige Klärung der Schmelze trat immer erst bei 123—125° ein. Bei der Schmelzung bildet sich eben höher schmelzendes Imid, welches sich erst bei 123—125° in der übrigen Schmelze löst.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und in heissem Wasser; sie ist gut löslich in kochendem Äther, wenig löslich in kaltem Äther und fast unlöslich in Petroleumäther und Ligroïn. Das Umkrystallisieren geschieht aus Benzol oder noch besser aus warmem Äther, welcher die reinsten Produkte liefert: Man kocht die Substanz am Rückflusskühler einige Zeit lang mit getrocknetem Äther aus, filtriert die Lösung rasch in einen Glaskolben, verschliesst diesen gut und stellt ihn in die Kälte. Es bilden sich feste Krusten schneeweisser, reinster Substanz in feinen Blättchen vom Schmelzpunkte 125°. Solche Substanz lieferte bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

I. 0,1935 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4435 g Kohlensäure und 0,1420 g Wasser.

II. 0,1765 g Substanz gaben 19,0 ccm Stickstoff bei 24° C und 723 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3N_2$:		Gefunden: I.	II.
C:	62,40%	62,50%	—
H:	7,20%	8,15%	—
N:	11,20%	—	11,53%

In chemischer Beziehung ist die Eigenschaft des Anilidobrenzweinaminsäureaethylesters, sehr leicht Alkohol abzuspalten unter Bildung des Anilidobrenzweinimids, bemerkenswert. Beim Erwärmen mit Sodalösung, Natronlauge oder Ammoniak geht die Substanz äusserst rasch ins Imid über; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Essigsäure etc. dagegen ist sie ziemlich beständig. In Alkalien ist sie sehr wenig löslich und nur als Imid, dagegen leicht als solche löslich in verdünnten Säuren, besonders in Salzsäure. Eine Probe der Substanz wurde mit kaltem, sehr konzentriertem Ammoniak in einem Proberöhrchen längere Zeit geschüttelt und hierauf von ungelöstem Produkt filtriert: der ungelöste Teil hatte den Schmelzpunkt 125° C., war also unverändertes Esteramid. Die Lösung mit Essigsäure neutralisiert gibt eine Ausscheidung in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 167°, enthielt also Imid. Es ist demnach anzunehmen, dass das Esteramid nur als Imid in Ammoniak löslich ist.

Der Anilidobrenzweinaminsäureaether zeigt fast alle Reaktionen des Imids. Wie dieses, liefert er mit kalter Natronlauge Anilidobrenzweinaminsäure, beim Kochen mit Natronlauge Anilidobrenzweinsäure, beim Behandeln mit kaltem, konzentriertem Ammoniak Anilidobrenzweinamid, mit Essigsäureanhydrid das von Schiller-Wechsler beschriebene Monoacetylprodukt u. s. w. (siehe dort).

Anilidobrenzweinimid.

```
                 CH3
                 |
C6 H5 NH—C——CO
                 |           >NH
                CH2—CO
```

Die Darstellung des Anilidobrenzweinimids kann entweder direkt geschehen durch Verseifung des β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylesters mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Kühlung oder indirekt aus dem Anilidobrenzweinaminsäureaether durch Erwärmung mit Sodalösung oder Ammoniak und nachfolgende Fällung mit Essigsäure, oder durch Erhitzung desselben auf 125° C. im Schwefelsäurebade und nachfolgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Wasser, oder endlich nach der von Schiller-

Wechsler angegebenen, weniger zu empfehlenden Methode durch Eindampfen des Anilidobrenzweinaminsäureesters mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. Ich wiederholte diesen letzteren Versuch genau nach Vorschrift, kam jedoch zu einem ziemlich anderen Ergebnis als Schiller-Wechsler. Ich erhielt ganz normal das Imid vom Schmelzpunkte 167⁰ in glänzenden, wohl ausgebildeten Blättchen in Rhombenform. Dagegen fand Schiller-Wechsler einen in kleinen Prismen krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkte 150⁰, der im Übrigen aber doch mit meinem Imid identisch zu sein scheint. Vielleicht hatte Schiller-Wechsler eine kleine Menge von salzsaurer Anilidobrenzweinsäure unter den Händen, die sich bei dem angegebenen Prozesse durch Verseifung der Säureamidgruppe nebenbei bildet und mittelst ihres Kupfersalzes isoliert und identifiziert werden konnte, wie das in der Folge beschrieben ist.

Das Anilidobrenzweinsäureimid stellt eine schneeweisse Substanz dar, in zarten Blättchen krystallisierend. Der Schmelzpunkt liegt bei 167⁰. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und in heissem Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Benzol und in kaltem Wasser und sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Zum Umkrystallisieren empfiehlt sich vorzüglich Wasser oder verdünnter Alkohol, auch Benzol.

Meine Elementaranalysen von dieser Substanz hatten folgende Ergebnisse:

I. 0,1565 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3670 g Kohlensäure und 0,0810 g Wasser.

II. 0,2517 g Substanz gaben 0,5920 g Kohlensäure und 0,1395 g Wasser.

III. 0,1095 g Substanz gaben 14,3 ccm Stickstoff bei 18,5⁰ und 711 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C: 64,70%	63,96	64,16	—
H: 5,88%	5,75	6,15	—
N: 13,72%	—	—	14,06

Die Substanz ist durch Abspaltung von Alkohol aus dem Anilidobrenzweinaminsäureaether entstanden und könnte folgende zwei Formeln besitzen:

$$
\text{I.}\qquad
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\quad\;| \\
C_6H_5.NH{-}C{-}{-}CO\diagdown \\
\qquad\qquad\quad\;| \qquad\quad\;\; NH \\
\qquad\qquad\quad CH_2{-}CO\diagup
\end{array}
\qquad\qquad
\text{II.}\qquad
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\; CH_3 \\
\qquad\qquad\;\;| \\
C_6H_5.N{-}C{-}CO\,NH_2 \\
\qquad\quad\;\diagdown\;\; | \\
\qquad\quad\;\; \diagdown CH_2 \\
\qquad\qquad\;\; \diagdown | \\
\qquad\qquad\quad CO
\end{array}
$$

Schiller-Wechsler hat sich sehr bemüht, die Richtigkeit der Imidformel I nachzuweisen, indem er eine grosse Anzahl von Derivaten darstellte: Acetylprodukt, Benzoyl-, Methyl-, Nitrosoprodukt etc. Alle diese Reaktionen können zwar nicht als Beweise für das Zutreffen der Formel I gelten, sie machen dieselbe aber sehr wahrscheinlich.

Auch ich bemühte mich sehr, die Konstitution der Substanz festzustellen, jedoch ohne entscheidenden Erfolg. Da Reissert für seine Pyranilpyroïnsäure die der Formel II entsprechende Anhydridbildung angenommen hat, welche Ansicht freilich von Anschütz widerlegt wurde, suchte ich, Anhaltspunkte für die Möglichkeit der Formel II zu gewinnen. Die theoretischen Betrachtungen über die diesbezüglichen Versuche seien hier kurz skizziert:

1. Ein Versuch zur Darstellung der Säure
$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\quad\;| \\
C_6H_5.NH{-}C{-}CN \\
\qquad\qquad\quad\;| \\
\qquad\qquad\quad CH_2{-}COOH
\end{array}
,
$$

Anhydritifizierung dieser Säure — es könnte durch Wasserabspaltung nur das Anhydrid
$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\; CH_3 \\
\qquad\qquad\;\;| \\
C_6H_5.N{-}C{-}CN \\
\qquad\quad\;\diagdown\;\; | \\
\qquad\quad\;\; \diagdown CH_2 \\
\qquad\qquad\;\; \diagdown | \\
\qquad\qquad\quad CO
\end{array}
$$
resultieren — und Verseifung dieses Nitrils mittelst konzentrierter Schwefelsäure müsste die in Formel II ausgedrückte Verbindung geben.

2. Ein Versuch, durch Behandlung des β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylesters mit Essigsäureanhydrid aus ersterem Alkohol abzuspalten, müsste dasselbe Nitril liefern und dieses würde wie oben durch Verseifung zu dem mit II bezeichneten Amid führen.

Die Imidbildung ist bei diesen beiden Prozessen undenkbar. Beide Versuche, welche später genau beschrieben sind, gaben jedoch andere als die gewünschten Resultate, was gegen die Formel II spricht. Für die Imidformel spricht der saure Charakter der Substanz, ausserdem auch ihre Bildung durch trockenes Erhitzen des normalen Anilidobrenzweinamids auf 200°[1]), welcher Vorgang vollkommen analog ist der Entstehung von Succinimid aus Succinamid.

Der Körper ist also wohl als Anilidobrenzweinimid anzusprechen.

II. Verseifung des Nitrils mit konz. Salzsäure.

Ungefähr 170 g Nitril wurden im vierfachen Volumen konzentrierter Salzsäure gelöst; es resultierte eine gelbbraune, stark fluoreszierende Flüssigkeit, welche erst nach 6—10 Tagen beim Eingiessen in Wasser keine Trübung mehr gab. Diese Verseifung geht also langsamer vor sich als die Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach Verdünnung aufs doppelte oder dreifache Volumen wurde die Salzsäure unter Zugabe von Eis mit krystallisierter Soda neutralisiert. Es wurde hierbei ein reichliches, gelbliches, zähes Ausscheidungsprodukt erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte und behufs Reinigung von Chlornatrium mit Wasser verrieben, filtriert, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Das Gewicht des getrockneten Produktes betrug 65 g, d. h. ungefähr 35% der theoretischen Ausbeute an Säureamid. Es zeigte sich, dass das Produkt ein Gemenge von *Anilidobrenzweinaminsäureester* mit wenig *Anilidobrenzweinimid* war, welche durch fraktioniertes Krystallisieren aus Benzol (nach Seite 11, a) von einander getrennt wurden.

Sowohl in Bezug auf Zeitaufwand, als auch auf Ausbeute, ist die Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure derjenigen mit Salzsäure vorzuziehen.

[1]) Siehe Seite 24 dieser Schrift.

Durch Ausschütteln der Mutterlaugen vom Säureamid mit Aether oder Chloroform wurden ölige Produkte erhalten, welche neben Esteramid und Imid auch Anilin und harzige Stoffe enthielten. Die Behandlung dieser Produkte sowie anderer Säureamidrückstände mit verdünnter Natronlauge und Fällung des gelösten Imids mit Essigsäure bewährte sich als vortreffliche Methode zur Gewinnung reinen Imids aus denselben.

III. Behandlung des Nitrils mit kalter Natronlauge.

Da, wie aus einem später beschriebenen Versuche ersichtlich ist, die Verseifung der Estergruppe beim Anilidobrenzweinaminsäureaethylester durch Behandlung mit kalter Natronlauge leicht unter Bildung der freien Säure zu erreichen ist, musste erwartet werden, dass auf die gleiche Weise aus dem β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylester die cyanierte Säure

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CN$$

zu erhalten wäre. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: 30 g Nitril wurden unter Schneekühlung mit einer kalten Lösung von 15 g reinsten Ätznatrons in 75 g Wasser versetzt. Die Einwirkung erfolgte sehr langsam; es wurde daher die ganze Mischung in einem Fläschchen in die Schüttelmaschine eingespannt. Nach fünfstündigem Schütteln waren $^2/_3$ des Öles in Lösung gegangen, während das letzte Drittel sich auch bei noch mehrstündigem Schütteln mit frischer Natronlauge nicht mehr verminderte. Dieses Öl ist nicht krystallisierbar und erwies sich, wie weiter unten genauer beschrieben ist, als Anilin. Das Öl wurde durch Ausschütteln mit Äther von der alkalischen Flüssigkeit sorgfältig getrennt. Die Lauge wurde dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert, ohne erhebliche Erwärmung zu bewirken. Es wurde bald eine Krystallisation in farblosen, langen Nadeln erhalten, während ein schwaches Schäumen der Lösung zu bemerken war. Das sich entwickelnde Gas erwies sich als Kohlensäure und die Flüssigkeit war merkwürdiger Weise wieder neutral geworden. Die Krystalle wurden abgesaugt und die Lösung, aus der bei

starker Kälte nur mehr schwefelsaures Natron krystallisierte, wurde von letzterem getrennt und wieder mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Bald trat wieder Kohlensäureentbindung und Krystallisation ein und die Lösung wurde wieder neutral. Dies wurde noch mehrmals wiederholt, bis die Lösung erschöpft war. Es wurden auf diese Weise etwa 6 g des in Nadeln krystallisierten Produktes erhalten. Die Substanz spaltet beim Erwärmen Blausäure ab. Sie ist in Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther und unlöslich in Petroläther. Es wurde eine ziemlich konzentrierte ätherische Lösung hergestellt und diese mit ziemlich viel Petroläther versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisierte die Substanz in prächtigen, langen, glänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln, welche zur Analyse verwendet wurden. Das Umkrystallisieren kann auch sehr vorteilhaft aus einer warmen Mischung von Petroläther mit wenig Benzol bewerkstelligt werden.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. 0,1355 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,3745 g Kohlensäure und 0,1020 g Wasser.

II. 0,1325 g Substanz gaben 0,3650 g Kohlensäure und 0,0980 g Wasser.

III. 0,1015 g Substanz gaben 16,6 ccm Stickstoff bei 21 ° C. und 719 mm Barometerstand. Diese Verbrennung wurde sehr langsam in einem sehr langen geschlossenen Rohre vorgenommen.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C:	75,00%	75,37	75,12	—
H:	7,50%	8,36	8,21	—
N:	17,50%	—	—	17,73
	100,00%			

Die Analysenresultate stimmen auf die Formel des *Anilidoisobuttersäurenitrils* $(CH_3)_2:C\begin{cases}CN\\ NH\,C_6H_5\end{cases}$. Die Substanz ist auch in der That mit dieser von F. Tiemann[1]) durch Condensation von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2039.

Acetoncyanhydrin mit Anilin dargestellten Verbindung identisch. Ich erhielt nach Tiemanns Angaben durch Verseifung der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure einen bei 137° schmelzenden, in Alkohol, Äther, heissem Wasser und in Säuren leicht löslichen, in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher in allen Eigenschaften mit dem Tiemann'schen *Anilidoisobuttersäureamid* übereinstimmt. Aus diesem Amid stellte ich dann durch Erhitzung mit Salzsäure am Rückflusskühler die aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisierende *Anilidoisobuttersäure* $(CH_3)_2 : C \begin{smallmatrix} / CO\,OH \\ \backslash NH\,C_6H_5 \end{smallmatrix}$ von Tiemann dar, die später auch von Bischoff[1]) auf andere Weise dargestellt wurde. Ich fand die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure übereinstimmend mit den Tiemann'schen Angaben; der Schmelzpunkt einer vorsichtig sublimierten Probe lag bei 182°, ihre Lösung gab beim Versetzen mit Silbernitrat eine weisse Fällung, welche in Wasser löslich ist und einen prächtigen Silberspiegel liefert. Die Identität der von mir erhaltenen Säure mit der Tiemann'schen ist somit nachgewiesen und desgleichen die Identität der beiden Nitrile. (Bemerkung zur chemischen Konstitution des Nitrils siehe weiter unten, Seite 21).

In Bezug auf die Eigenschaften des Anilidoisobuttersäurenitrils verweise ich auf die schon zitierten Angaben von Tiemann. Nur den Schmelzpunkt fand ich um einige Grade tiefer, nämlich bei 89°, wogegen Tiemann 93—94° angiebt.

Die Bildung des Anilidoisobuttersäurenitrils aus dem β-Cyan-β-anilidobuttersäureaether durch Behandlung desselben mit kalter Natronlauge dürfte durch folgende Formelgleichungen zu versinnbildlichen sein:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad / CN \\ C \\ | \quad \backslash NH\,C_6H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{array} + Na\,OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad / CN \\ C \\ | \quad \backslash NH\,C_6H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CO\,O\,Na \end{array} + C_2H_5\,OH$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1044.

Dieses Natronsalz zerfällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure in folgender Weise:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{matrix} CN \\ NH\,C_6H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{matrix} CN \\ NH\,C_6H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2$$

Das obige Natronsalz scheint beständig zu sein. Dagegen ist die freie cyanierte Säure sehr unbeständig. Die Zersetzung dieser Säure ist analog dem Zerfall der Acetessigsäure in Aceton und Kohlensäure und der Ketonspaltung des Acetessigesters. Aus der spontanen Abspaltung der Kohlensäure aus der cyanierten Säure ist zu schliessen, dass eine Neigung zu jener der Formel II entsprechenden Anhydridbildung, wie sie beim Anilidobrenzweinimid besprochen wurde, in diesem Falle zu

$$C_6H_5\,N\!-\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{array}\!-\!CN$$

(mit Bindung N—CO) nicht vorhanden ist. Jene Formel II (s. Seite 15) für das Imid wird deshalb unwahrscheinlich.

Die Behandlung des β-Cyan-β-anilidobuttersäureesters mit Natronlauge unter Zugabe von etwas Alkohol und unter geringer Erwärmung führt viel schneller zur beschriebenen Spaltung, aber zu viel geringerer Ausbeute an Anilidoisobuttersäurenitril. Der beim Eindampfen der angesäuerten Mutterlauge (Filtrat vom Anilidoisobuttersäurenitril) auftretende starke Blausäuregeruch beweist, dass bei dem in Rede stehenden Prozesse neben der beschriebenen Spaltung des Nitrils auch Abspaltung der Cyangruppe eintritt, wobei Anilin regeneriert wird. Durch Ausäthern der alkalischen, bei diesen Versuchen erhaltenen Lösungen wurden

gelbe oder braune Öle erhalten, welche sich durch ihren Siedepunkt (184°), durch Bildung eines salzsauren Salzes vom Schmelzpunkte 193°, durch Geruch, Chlorkalkreaction etc. als Anilin erwiesen.

Der Zerfall des β-Cyan-β-anilidobuttersäureesters in seine Komponenten tritt in um so grösserem Masse ein, je höher die Temperatur beim Versuche ist. Je niedriger die Temperatur ist, um so grösser wird die Ausbeute an Anilidoisobuttersäurenitril.

Die für das besprochene Anilidoisobuttersäurenitril angenommene Konstitution steht in Widerspruch mit der in einer Abhandlung von Bischoff und Mintz[1]) aufgestellten Formel. Die beiden Forscher schreiben der Tiemann'schen Anilidoisobuttersäure die Zusammensetzung einer β-Anilidosäure zu und bringen diese Konstitution mit der „Dynamischen Hypothese" Bischoffs in Verbindung. Es wäre demgemäss auch dem Nitril die entsprechende Formel

$$\begin{array}{l} CH\,(CH_3)-CN \\ | \\ CH_2\,.\,NH\,C_6\,H_5 \end{array}$$

beizulegen. Es liessen sich schon jetzt gewichtige Argumente gegen diese Ansicht vorbringen, jedoch sei dies einer späteren Publikation vorbehalten, wenn noch einige diesbezügliche Versuche zum Abschluss gekommen sein werden.

IV. Behandlung des Nitrils mit Essigsäureanhydrid.

Wenn bei der so leicht eintretenden Anhydritifizierung des Anilidobrenzweinaminsäureesters das Anhydrid:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5\,.\,N-C-CONH_2 \\ \diagdown\quad | \\ \quad CH_2 \\ \diagdown\;\; | \\ \quad CO \end{array}$$

entstehen würde, so wäre zu erwarten, dass bei dem fast ebenso konfigurierten β-Cyan-β-anilidobuttersäureester unter dem Einflusse

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2326.

eines Kondensationsmittels auch ein derartiges Anhydrid entsteht. Als Kondensationsmittel wurde Essigsäureanhydrid gewählt; es wurden 35 g ganz trockenes Nitril in 35 g Essigsäureanhydrid gelöst, wobei schwache Erwärmung der hellgelben Lösung eintrat. Diese wurde dann auf dem Sandbade am Rückflusskühler eine Stunde lang auf 112^0 erwärmt, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit gleichmässig und ruhig kochte. Es wurde dann die Lösung in Wasser gegossen und das Essigsäureanhydrid mit festem kohlensaurem Natron bis zu alkalischer Reaktion abgestumpft; hierbei bemerkte man deutlichen Geruch nach Essigäther. Die neutralisierte Lösung, aus der sich ein dickes gelbes Oel ausgeschieden hatte, wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser mittelst Scheidebürette von der wässerigen Lösung getrennt und der Aether abdestilliert bezw. verdunstet. Es resultierte ein dickes, rotgelbes, stark lichtbrechendes Oel von unangenehmem Geruche. Eine Probe dieses Oeles, welches in Natronlauge und in verdünnten Säuren unlöslich war, wurde auf einem Uhrglase im Schwefelsäure-Exsikkator in die Kälte gestellt; nach mehreren Wochen waren aus dem Oele feine farblose Nadeln auskrystallisiert. Die Masse wurde auf einen Thonscherben gestrichen und so ein weisses Produkt erhalten, welches leicht löslich war in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Aether, schwer löslich in Petroleumäther. Durch Umkrystallisieren aus Aether-Petroleumäther erhielt ich lange Nadeln vom Schmelzpunkte 115^0. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10,86$^0/_0$ N. Die Substanz war demnach Acetanilid (mit 10,37$^0/_0$ N).

Die gewünschte Anhydridbildung scheint also nicht eingetreten zu sein.

Versuche mit dem Anilidobrenzweinimid und dem Anilidobrenzweinaminsäureäther.

I. Behandlung des Imids mit konz. Ammoniak.

5 g Anilidobrenzweinimid wurden in einer starken Glasröhre mit ca. 50 ccm konz. Ammoniak (33$^0/_0$) eingeschlossen. Es trat sofort Lösung ein. Die Röhre blieb bei Zimmertemperatur stehen. Nach zehntägigem Stehen hatten sich an den Glas-

wandungen kleine farblose Krystalle angesetzt, welche sich sichtlich vermehrten und vergrösserten. Nach einmonatlichem Stehen wurde die Röhre geöffnet und die Flüssigkeit zur Verdunstung des Ammoniaks in eine Krystallisierschale ausgegossen, während die Krystalle für sich aus der Röhre gespült wurden. Die Flüssigkeit gab beim Verdunsten des Ammoniaks einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisieren aus Wasser und durch Schmelzpunktsbestimmung als unverändertes Imid erwies.

Die oben erwähnten, separierten Krystalle waren sehr hart, ohne deutliche Krystallform und zu unbestimmten Aggregaten vereinigt. Die Krystalle wurden mit etwas kaltem Wasser abgespült und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Dadurch ergab sich ein weisses Produkt, welches durch die Elementaranalyse als das erwartete *Anilidobrenzweinamid* erkannt wurde.

Die Analysenresultate sind folgende:

I. 0,2140 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4680 g Kohlensäure und 0,1390 g Wasser.

II. 0,2400 g Substanz gaben 40,8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 728 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11} H_{15} O_2 N_3$:	Gefunden: I.	II.
C: 59,73%	59,67	—
H: 6,79%	7,19	—
N: 19,00%	—	19,05

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung des normalen Amids der Anilidobrenzweinsäure:

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . NH—C—CO\,NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2—CO\,NH_2 \end{array}$$

Das Anilidobrenzweinamid ist aus dem Imid durch Addition von 1 Molekül Ammoniak unter Sprengung des Imidringes entstanden.

Das Anilidobrenzweinamid stellt farblose, harte Krystalle, beziehungsweise ein rein weisses Pulver dar, welches wenig löslich ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; gut löslich in heissem Wasser (nach oberflächlicher Bestimmung im Verhältniss 1 : 28) und in heissem Alkohol. Die Reaktion der wässerigen Lösung ist neutral. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°, bei welcher Temperatur starke Gasentwicklung eintritt.

II. Behandlung des Esteramids mit konz. Ammoniak.

Genau in gleicher Weise, wie eben beschrieben, wurde auch der Anilidobrenzweinaminsäureäthyläther mit konz. Ammoniak behandelt. Die Substanz ging erst allmählich in Lösung. Im Uebrigen waren die Erscheinungen dieselben wie oben. Der Versuch führte zum *Anilidobrenzweinamid*. Da das Esteramid in Berührung mit Ammoniak sehr leicht ins Imid übergeht, ist nicht zu entscheiden, ob bei diesem Versuche eine direkte Substitution der Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe vor sich ging oder ob das Esteramid zuerst ins Imid überging, welches dann wie bei Versuch I unter Addition von Ammoniak das Amid lieferte.

Erhitzung des Anilidobrenzweinamids.

Eine kleine Menge Amid wurde in einem Proberöhrchen eine Stunde lang im Schwefelsäurebade auf 200—210° erhitzt. Es bildete sich unter Ammoniakentwicklung eine braune Schmelze, welche mit sehr verdünnter Sodalösung aufgenommen wurde. Durch Neutralisierung der filtrierten Lösung wurde ein weisser Niederschlag erzielt. Dieser wurde abgesaugt und mit sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen; der filtrierte Auszug wurde auf dem Wasserbade nach Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak so lange erwärmt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Diese Lösung schied beim Erkalten farblose, glänzende rhombenförmige Blättchen vom Schmelzpunkte 167° ab; auch die übrigen Eigenschaften der Substanz bewiesen, dass *Anilidobrenzweinimid* vorlag. Die Bildung desselben ist völlig analog der Entstehung von Succinimid aus Succinamid, welches beim Erhitzen auf 200° Ammoniak abgibt und das Imid liefert.

III. Verseifung des Imids mit kalter Natronlauge.

Zu 65 g rohen Imids wurden 15 g Aetznatron (alkoh. dep.) gesetzt und dann ungefähr 200 ccm Wasser zugegeben. Es entstand eine hellrotbraun gefärbte Lösung, die schwachen Geruch nach Ammoniak zeigte. Die Lösung wurde filtriert und an einen kühlen Ort gestellt. Es trat keine Reaktion ein, nach zwei Wochen gab eine mit Essigsäure angesäuerte Probe der Lösung als Präzipitat nur unverändertes Imid. Es wurde daher unter starker Kühlung so viel festes Aetznatron zugegeben, dass eine Natronlösung von der Konzentration 1:5 erzielt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem schuppigen Krystallbrei erstarrt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet. Durch abermaligen Zusatz von festem Aetznatron zum Filtrate erstarrte die Flüssigkeit zum zweitenmale. Auf diese Weise wurden 66 g trockenen Natronsalzes erhalten. Das Filtrat von der zweiten Ausscheidung enthielt neben Verunreinigungen noch einige Gramme Natronsalz, sodass anzunehmen ist, dass auf die beschriebene Weise eine quantitative Ueberführung des Imids in Natronsalz erzielt wurde. Eine Probe des Produktes, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 224^0 und war völlig weiss. Nähere Beschreibung dieses Natronsalzes siehe später.

Behufs Isolierung der freien Säure wurde das Natronsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäure versetzt. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte die freie Säure in harten, gelblich gefärbten Krusten aus. Das Produkt wurde mehrmals aus einer Mischung von Benzol mit wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant war. Die erhaltene, reine, weisse Substanz wurde nun in feingepulvertem Zustande eine halbe Stunde lang im Dampfschrank getrocknet und dann der Elementaranalyse unterworfen. Analysenresultate:

I. 0,2760 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,6010 g Kohlensäure und 0,1660 g Wasser.

II. 0,2770 g Substanz gaben 32,6 ccm Stickstoff bei 18^0 C und 701 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11} H_{14} O_3 N_2$:	Gefunden: I.	II.
C: 59,45 %	59,38	—
H: 6,31 %	6,68	—
N: 12,61 %	—	12,59

Die Analyse beweist, dass die Substanz durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus dem Anilidobrenzweinimid entstanden ist und dass die neue Säure eine *Anilidobrenzweinaminsäure* ist, welche gemäss ihrer Synthese folgende zwei Formeln aufweisen könnte:

$$C_6H_5 . NH—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2—COOH}{|}}{C}}—CONH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . NH—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2—CONH_2}{|}}{C}}—COOH$$

Die später beschriebene Esterifizierung der Säure beweist mit Sicherheit die Richtigkeit der ersten Formel (siehe dort).

Der Schmelzpunkt der vollkommen trockenen Anilidobrenzweinaminsäure liegt bei 152°. Bei der Schmelzung tritt Gasentwicklung ein, weshalb die Genauigkeit der Schmelzpunktangabe zu wünschen übrig lässt. Behufs Schmelzpunktbestimmung muss die Säure vorher im Dampfschrank getrocknet werden, da wasser- oder benzolhaltige Säure viel niedrigere, unregelmässige Schmelzpunkte liefert. Die Säure ist löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (diese Lösungen sind schwer krystallisierbar), wenig löslich in Benzol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Zum Umkrystallisieren ist eine Mischung von Benzol mit wenig absolutem Alkohol oder auch verdünnte Essigsäure gut geeignet. Aus letzter Lösung können ziemlich grosse, regelmässige, tafelartige, glasglänzende, farblose Krystalle erhalten werden, welche jedoch an der Luft oberflächlich schnell verwittern, da sie Krystallwasser enthalten. Aus der Mischung von Benzol mit Alkohol krystallisiert die Säure in prismatischen Nädelchen, die ein schneeweisses Produkt liefern. Dieses Produkt enthält pro Molekül ein Molekül Krystallbenzol, was durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht ermittelt wurde. Die krystallbenzolhaltigen Produkte,

die schon bei gewöhnlicher Temperatur Benzol verlieren, schmelzen schon bei 140° und noch tiefer.

Die Reaktion der wässerigen Lösung der Säure ist stark sauer und gibt mit kohlensaurem Natron schwaches Aufbrausen; heisse Alkalien geben starke Ammoniakentwicklung. Die Säure ist auch sehr leicht löslich in Salzsäure. Beim Schmelzen der Säure tritt unter Gasentwicklung kompliziertere Zersetzung ein. Es wurde von mir nur Ammoniakentwicklung und Anilinabspaltung konstatiert, jedoch konnte Kohlensäureabspaltung nicht bemerkt werden. Weiteres wurde von mir nicht versucht, da die erwartete Rückbildung des Imids nicht eingetreten zu sein schien.

Reaktionen mit Metallsalzen. Chlorbaryum nnd Chlorcalcium geben keine Fällung, Zink-, Cadmium-, Blei- und Mercurinitrat geben weisse Fällungen, welche in Wasser löslich sind. Kupferacetat ruft eine grüne Färbung hervor, Eisenchlorid gibt einen braunen, in der Hitze mit tief roter Farbe löslichen Niederschlag, Silbernitrat gibt einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher in Wasser löslich ist und einen prächtigen Silberspiegel, besonders beim Erwärmen, abscheidet. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt weisse Fällung, beim Kochen Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Natronsalz der Anilidobrenzweinaminsäure.

Durch Umkrystallisieren des rohen Natronsalzes aus gewöhnlichem Alkohol wurde ein weisses, silberglänzendes, in zarten Blättchen krystallisiertes Produkt meist in sternförmigen Krystallkomplexen erhalten. Es wurde im Schwefelsäureexsikkator und dann bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Das Resultat der Wasserbestimmung ist folgendes:

Berechnet für $C_{11} H_{13} O_3 N_2 Na + 2 H_2O$:	Gefunden:	
12,85% H_2O	12,07%	12,21%

Es sind also 2 Moleküle Krystallwasser anzunehmen. Die getrocknete Substanz ergab dann bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{11} H_{13} O_3 N_2 Na$:	Gefunden:
9,42 % Na	9,34 % Na

Es liegt also das normale Natronsalz der Säure vor, mit zwei Molekülen Krystallwasser:

$$C_6H_5NH-\underset{\underset{CH_2-COONa}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CONH_2 + 2\,H_2O$$

Dieses Natronsalz hat den Schmelzpunkt bei 224°, wobei Zersetzung eintritt; es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol und weniger löslich in absolutem Alkohol.

IV. Verseifung des Esteramids mit kalter Natronlauge.

Einige Gramme Anilidobrenzweinaminsäureaether wurden mit ungefähr 15 ccm einer reinen 20%igen Natronlösung angesetzt. Nach 24 Stunden war, ohne dass vollständige Lösung eintrat, ein in silberglänzenden Blättchen krystallisiertes Produkt entstanden, welches abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es resultierte das oben beschriebene Natronsalz vom Schmelzpunkte 225°. Die Substanz wurde in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und diese Lösung mit einem Überschuss von Essigsäure versetzt. Nach 12 Stunden war prächtige Krystallisation eingetreten in grossen Formen, genau wie sie früher schon beschrieben wurde. Die Krystalle verwittern wie jene an der Luft, in trocknem Zustande haben sie den Schmelzpunkt 152°. Die Säure ist also identisch mit der schon beschriebenen *Anilidobrenzweinaminsäure*. Da der Anilidobrenzweinaminsäureester in diese Säure überging, ohne dass vollständige Lösung eintrat, ist eine Verseifung der Estergruppe wahrscheinlich, in folgender Art:

$$C_6H_5 . NH-\underset{\underset{CH_2-COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CONH_2 \quad + H_2O =$$

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—COOH}{C}}—CONH_2 + C_2H_5OH$$

Es könnte das Ergebnis dieses Versuches als ein Beweis für die obenbezeichnete Konstitution der Säure betrachtet werden, wenn nicht frühere Beobachtungen es möglich erscheinen liessen, dass auch hier aus dem Esteramid zuerst das Imid entsteht, welches dann durch Wasseraufnahme die Säure liefert.

V. Acetylierung des Imids.

Schiller-Wechsler hat schon das Anilidobrenzweinimid mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid gekocht und ein Monoacetylprodukt erhalten in Form von glänzenden, weissen Krystallnadeln, welche um 235° schmelzen. Ich kann die Schiller-Wechsler'schen Angaben in Bezug auf die Eigenschaften des Acetylproduktes vollkommen bestätigen. Meine Analysenresultate sind folgende:

I. 0,1295 g Substanz gaben 0,3000 g Kohlensäure und 0,0745 g Wasser.

II. 0,1270 g Substanz gaben 13,7 ccm Stickstoff bei 21° C und 708 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden: I.	II.
C:	63,41 %	63,18	—
H:	5,69 %	6,38	—
N:	11,38 %	—	11,43

Das vorliegende Acetylderivat ist in kohlensauren Alkalien viel weniger löslich als das Imid. Die Fähigkeit des letzteren, mit Alkalien Salze zu bilden, ist also durch die Acetylierung abgeschwächt worden, weshalb dem Acetylprodukt wahrscheinlich folgende Formel zukommt:

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—CO}{C}}—CO \searrow\!\!\nearrow N(C_2H_3O)$$

Schiller-Wechsler gibt weiter an, dass beim Behandeln des Imids mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid Gemische von Mono- und Diacetylprodukt entstehen. Ich konnte dies nicht finden. Ich arbeitete mit einem grossen Überschusse an Essigsäureanhydrid und erhielt in guter Ausbeute das Schiller-Wechsler'sche Monoacetylprodukt. Ein Teil des Imids blieb unverändert; ich konnte dasselbe leicht vom Acetylprodukt trennen. Ich verfuhr folgendermassen: 5 g reines Amid kochte ich am Rückflusskühler im Wasserbade $3^1/_2$ Stunden lang. Ich liess dann das Essigsäureanhydrid in einer flachen Krystallisierschale unter einem guten Abzuge verdunsten. Der fast weisse Verdunstungsrückstand wurde in heissem, sehr verdünntem Alkohol gelöst. Die Lösung ergab eine Krystallisation in feinen, langen Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 235^0 besassen. (Bei 225^0 tritt schon starke Sinterung ein, bei 235^0 Schmelzung und Zersetzung). Dieses Produkt ist das reine Monoacetylprodukt des Imids, welches ich zur Analyse verwendete. Die Mutterlauge hiervon liess ich wieder ganz verdunsten und erhielt so ein weisses Produkt vom Schmelzpunkte 157^0. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser veränderte sich dieser Schmelzpunkt nur sehr wenig. Unter dem Mikroskope zeigten sich deutlich die feinen Nadeln des Acetylproduktes neben rhombenförmigen Blättchen, wie sie das Imid aufweist. Es wurde nun dieses Gemenge mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen. Der ungelöste Teil erwies sich durch seinen Schmelzpunkt (235^0) als Acetylprodukt. Die Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert, wodurch eine Ausscheidung von glänzenden Blättchen erfolgte. Der Schmelzpunkt derselben war 163^0, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol 166^0. Es lag demnach Imid vor. Eine fremde Substanz konnte ich nicht auffinden.

VI. Acetylierung des Esteramids.

Der Anilidobrenzweinaminsäureaether erwies sich bei der Erwärmung mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade sehr widerstandsfähig. Nach zweistündigem Kochen war in der farblosen, klaren Lösung nur Imid nachweisbar neben unverändertem Esteramid. Längeres Kochen hatte dasselbe Ergebnis wie der vorhergehende Versuch.

Verseifung des Acetylproduktes mit kalter Natronlauge.

2 g des Schiller-Wechsler'schen Acetylproduktes wurden in wenig verdünnter Natronlauge gelöst: In sechs Tagen zeigte eine mit Essigsäure neutralisierte Probe der Lösung, dass dieselbe nur unverändertes Acetylprodukt enthielt, weshalb der Lösung einige ccm sehr konzentrierter Natronlauge zugesetzt wurden. Nach dreimonatlichem Stehen dieser Mischung neutralisierte ich dieselbe mit Schwefelsäure. Durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Äther konnte Essigsäure ausgezogen werden, was beweist, dass die Acetylgruppe ganz oder teilweise abgespalten worden war. Behufs Gewinnung des anderen Reaktionsproduktes wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Trockenrückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung ergab beim Verdunsten einen bräunlich gefärbten, krystallisierten Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol den Schmelzpunkt 151^0 zeigte. Der Körper hatte alle Eigenschaften der *Anilidobrenzweinaminsäure*, deren Entstehung bei diesem Versuche vorauszusehen war.

VII. Verseifung des Imids mit kochender Natronlauge.

Schiller-Wechsler[1]) kochte den Anilidobrenzweinaminsäureäther in einer offenen Schale mit Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, neutralisierte dann die alkalische Lösung mit Salzsäure, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockene und zog den Rückstand mit Alkohol aus; er erhielt auf diese Weise salzsaure Anilidobrenzweinsäure, die von Chlorkalium nicht ganz zu befreien war. Zur Darstellung der chlorfreien Säure stellte er deren Kupfersalz her, zerlegte dasselbe mit Schwefelwasserstoff und erhielt die Anilidobrenzweinsäure in Form von weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 101—102^0. Schiller-Wechsler beschreibt deren physikalische Eigenschaften, deren Fähigkeit, Fehling'sche und Silberlösung zu reduzieren und deren Kupfersalz, Cuproammonium- und Argentammoniumsalz genauer.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1046.

Endlich beginnt er noch die Condensation der Anilidobrenzweinsäure durch trockenes Erhitzen. Diese letztgenannten Versuche setzen A. Reissert und R. Anschütz mit dem schon in der Einleitung erwähnten Resultat fort. Behufs dieser Untersuchungen variirt Reissert[1]) die von Schiller-Wechsler angegebene Darstellungsweise der Anilidobrenzweinsäure etwas, indem er den Anilidobrenzweinaminsäureäther am Rückflusskühler mit Kalilauge erhitzt und nach der Neutralisation der alkalischen Lösung dieselbe mit schwefelsaurem Kupfer unter Zusatz von essigsaurem Natron fällt, das erhaltene Kupfersalz zerlegt und das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Krystallisation abdampft. Reissert erhält so schöne, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 111^0, welche Krystallwasser enthalten und im trockenen Zustande den Schmelzpunkt 171^0 besitzen.

Ich stellte die Säure fast ebenso wie Schiller-Wechsler dar: In offener Porzellanschale kochte ich 40 g Imid mit einer ziemlich konzentrierten wässerigen Lösung von 80 g reinem Aetznatron bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches unter öfterer Ergänzung des verdampften Wassers. Bei zunehmender Konzentration der Lösung schied sich ein feinfaseriger, wenig gefärbter Körper (Natronsalz) aus, der sich bei Wasserzusatz wieder leicht löste. Nach 4—5 Stunden war die Verseifung beendigt. Die etwas verdünnte, erkaltete Lösung wurde filtriert und bis zur mineralsauren Reaktion mit Salzsäure (mit Essigsäure war keine Krystallisation zu erreichen) versetzt, wobei Tropäolinpapier als Indikator diente. Ueber Nacht war eine dicke, fast farblose Kruste von grossen, teilweise gut ausgebildeten Krystallen entstanden. Durch Konzentration der Mutterlauge wurden noch mehrere Gramme Säure in Form von rötlich gefärbten Nadeln erhalten. Die Ausbeute an salzsaurer Anilidobrenzweinsäure war nahezu quantitativ. Es wurde das ganze Produkt in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung zum Zwecke der Beseitigung der Rotfärbung, zu der die Substanz sehr geneigt ist, mit etwas Tierkohle gekocht. Die heiss filtrierte Lösung ergab prächtige Krystallisation. Die Krystalle waren farblos und ganz aschefrei. Die Substanz erwies sich identisch mit der *salzsauren*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1362.

Anilidobrenzweinsäure von Schiller-Wechsler; es kommt ihr wahrscheinlich folgende Formel zu:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_3 & & \\
 & & | & & \\
C_6H_5\,.\,NH & — & C & — & COOH \\
| & & | & & \\
HCl & & CH_2 & — & COOH
\end{array}
$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 147^0, wobei starke Zersetzung eintritt. Die Substanz zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. Schiller-Wechsler hat indess ihre Eigenschaften bereits ausführlich beschrieben. Seine Behauptung, dass die Substanz krystallwasserhaltig sei, scheint mir übrigens unrichtig, denn durch Umkrystallisieren des Körpers aus einer Mischung von Benzol mit einigen Tropfen absoluten Alkohols wird der Schmelzpunkt der Substanz nicht verändert, ausserdem verlieren die Krystalle beim längeren Trocknen bei 100^0 nichts von ihrem vollkommenen Glasglanz, was sicher eintreten würde, wenn die Substanz Krystallwasser enthielte.

Durch Kochen der salzsauren Anilidobrenzweinsäure mit Salzsäure erhält man feine Nadeln, welche mehr als ein Molekül Salzsäure enthalten und Schmelzpunkte bis zu 200^0 aufweisen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt bis er bei 147^0 konstant bleibt, indem sich das beschriebene beständige salzsaure Salz zurückbildet.

Zur Gewinnung der salzsäurefreien Anilidobrenzweinsäure erwies sich auch mir die Darstellung ihres Kupfersalzes und die Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff als der einfachste Weg. Ich erhielt die Säure in farblosen, harten, glasglänzenden Krystallen, welche unter starker Gasentwicklung unscharf bei 171^0 schmelzen.

Die Säure ist durch Schiller-Wechsler und Reissert schon genügend beschrieben, ihre Formel ist folgende:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_3 & & \\
 & & | & & \\
C_6H_5\,NH & — & C & — & COOH \\
 & & | & & \\
 & & CH_2 & — & COOH
\end{array}
\quad (\alpha\text{-Methyl-}\alpha\text{-anilidobernsteinsäure})
$$

Bei einem vorsichtigen Sublimationsversuche gibt die Anilidobrenzweinsäure unter Hinterlassung eines braunen harzigen Rückstandes ein in der Kälte schneeweisses Sublimat, welches in Natronlauge löslich ist und durch Schwefelsäure wieder gefällt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°. Die Substanz ist die Reissert'sche Pyranilpyroïnsäure bezw. die Anschütz'sche Mesakonanilsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3—C = CH—COOH \\ \quad\quad\;\, | \\ \quad\;\; CO\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

Beim Trocknen im Dampfschrank tritt Braunfärbung und Abspaltung von nahezu zwei Molekülen Wasser ein, wie dies schon von Schiller-Wechsler und von Reissert beschrieben worden ist. Es bildet sich Mesakonanilsäure; über diese und die weitere Wasserabspaltung bei höherem Erhitzen und die inneren Umsetzungen geben die in der Einleitung zitierten ausgedehnten Untersuchungen von Reissert und Anschütz Aufschluss.

Versuche mit der Anilidobrenzweinaminsäure.

I. Esterifizierung der Säure.

1. 1 g reine Anilidobrenzweinaminsäure wurde in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Lösung unter Kühlung (mit Schnee) ein kräftiger Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Der Versuch ergab *Imid* in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkte 166°; es hat die Salzsäure also nur wasserentziehend gewirkt, wie bei einem später beschriebenen Versuch.

2. Aus dem Natronsalz der Säure wurden 2,5 g Silbersalz (weiss, in Wasser ziemlich löslich, beständig) dargestellt, und dieses mit der genau abgewogenen berechneten Menge in Alkohol gelösten Jodaethyls in einem Fläschchen geschüttelt. Das Silbersalz ging in Jodsilber über, der Geruch des Jodaethyls verschwand vollkommen. Die Lösung wurde filtriert und verdunsten gelassen. Der Verdunstungsrückstand, aus Benzol und dann aus Aether krystallisiert, hatte den Schmelzpunkt 111—125°. Das Produkt lässt sich sehr leicht in das Anilidobrenzweinimid überführen, es

liegt also der schon bekannte *Anilidobrenzweinaminsäureaethylester* vor; damit ist für die beschriebene Anilidobrenzweinaminsäure die Konstitution

$$C_6H_5 . NH—\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_2—COOH}{|}}{C}}———CONH_2$$

bewiesen.

II. Acetylierung der Säure.

1 g reine Säure wurde mit 4 g Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, wobei sofortige Lösung und allmähliche Dunkelfärbung eintrat. Das Essigsäureanhydrid wurde dann verdunstet und der Rückstand zuerst aus Wasser und dann aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, wodurch ein blendend weisses Produkt in seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 235^0 haben und sich auch im übrigen mit dem schon beschriebenen Acetylprodukt identisch erwiesen. Die Bildung desselben ist dadurch zu erklären, dass sich aus der Säure durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids durch Wasserabspaltung zuerst das Imid bildete, welches bei weiterer Einwirkung das Acetylprodukt lieferte.

III. Behandlung der Säure mit Phenylhydrazin.

1 g reiner Säure wurde in einem Proberöhrchen mit etwas mehr als der berechneten Menge reinem Phenylhydrazin im Schwefelsäurebade drei Stunden lang auf 120—125^0 erhitzt, wie dies Bülow[1]) vorschreibt. Bald trat regelmässige Destillation von Wasser ein. Die gelbrote, klare Schmelze wurde in Essigsäure und wenig Alkohol unter Erwärmung gelöst. Nach einigen Tagen erfolgte eine Krystallisation in warzenförmigen Aggregaten. Diese Krystalle wurden zerdrückt und mit verdünnter Essigsäure und mit einer Lösung von Am_2CO_3 und endlich mit Wasser ausgewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die hierbei erhaltenen feinen Prismen wurden noch einmal dadurch gereinigt, dass eine heissgesättigte benzolische Lösung desselben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 125 und 236, 194.

mit Ligroïn oder Petroleumäther gefällt wurde. Es resultierten weisse, mikroskopisch kleine Nädelchen, welche löslich sind in Alkohol, in heissem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Ihr Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt liegt bei 153—154°. Wegen Mangels an Material konnte ich nur zwei Stickstoffbestimmungen ausführen; sie ergaben folgende Zahlen:

I. 0,0655 g Substanz gaben 9,4 ccm Stickstoff bei 21° C. und 714 mm Barometerstand.

II. 0,1050 g Substanz (noch einmal aus benzolischer Lösung durch Petroläther gefällt) gaben 14,8 ccm Stickstoff bei 20° C. und 723,5 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden: I.	II.
N: 17,94%	15,37	15,41

Die Substanz wurde vor der zweiten Analyse vier Stunden im Dampfschrank getrocknet. Nach den Analysenresultaten zu schliessen, liegt das normale Phenylhydrazid der Anilidobrenzweinaminsäure nicht vor, jedoch gibt die Substanz die von Bülow angegebene, für die Phenylhydrazide charakteristische intensiv rote Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid. Die Zusammensetzung des Körpers muss vorerst als unbekannt bezeichnet werden.

IV. Behandlung der Anilidobrenzweinaminsäure mit konz. Schwefelsäure.

Einige Gramme reinen Natronsalzes der Säure wurden mit kalter konz. Schwefelsäure übergossen; es trat bald vollkommene Lösung ein. Nach 4stündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert. Es trat Ausscheidung glänzender Blättchen ein, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 167° hatten. Das Produkt ist identisch mit dem *Anilidobrenzweinimid* und ist durch Wasserabspaltung aus der Anilidobrenzweinaminsäure entstanden.

V. Behandlung der Anilidobrenzweinaminsäure mit konz. Salzsäure.

Reines Natronsalz der Säure wurde auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure verdampft. Der Verdampfungsrückstand gibt in der Kälte mit Alkalien starke Ammoniakreaktion, woraus zu schliessen ist, dass unter Bildung von Chlorammonium etwas Ammoniak aus der Säure abgespalten wurde, was vorauszusehen war. Der Verdampfungsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak genau neutralisiert, worauf Ausscheidung von glänzenden Blättchen erfolgte, welche nach vollkommener Erkaltung und erst nach längerem Stehen der Lösung (behufs möglichst vollkommener Ausscheidung) abgesaugt wurden. Die Krystallisation zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 167° und erwies sich analog dem Ergebnis des vorhergehenden Versuches als *Anilidobrenzweinimid.*

Das Filtrat hievon gab mit basisch essigsaurem Kupfer eine blaugrüne krystallinische Ausscheidung, welche abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Form von kleinen Wärzchen ab. Es lag das von Schiller-Wechsler beschriebene Kupfersalz der Anilidobrenzweinaminsäure vor. Es wurde in heissem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die filtrierte Lösung wurde zur Trockene verdampft. Die Menge des Rückstandes war so klein, dass die Anwesenheit von *Anilidobrenzweinsäure* nur durch die stark saure Reaktion und durch die bei Zusatz von Ammoniak eintretende tiefblaue Farbenreaktion, welche Schiller-Wechsler angibt, nachgewiesen werden konnte.

Es sind also folgende zwei Umsetzungen nebeneinander eingetreten:

I.

$$C_6H_5.NH-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{C}}-CONH_2 = C_6H_5\cdot NH-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2-CO}{C}}-CO\rangle NH + H_2O$$

$$C_6H_5 . NH-\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CONH_2 + H_2O =$$

II.

$$C_6H_5 . NH-\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH + H_3N$$

Versuche mit der Anilidobrenzweinsäure.

I. Esterifizierung der Dicarbonsäure.

5 g reine salzsaure Anilidobrenzweinsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst; ich leitete in diese Lösung einen kräftigen Strom von trockenem Salzsäuregas ein. Da die Esterifizierung in der Kälte sehr langsam vor sich ging, erhitzte ich im Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Das Einleiten von Salzsäure und das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt bis sich beim Erkalten keine Krystallisation mehr zeigte, was nach zwei Tagen erreicht war. Die Lösung goss ich dann in Wasser, neutralisierte mit festem kohlensaurem Natron und extrahierte die dadurch entstandene ölige Ausscheidung mit Äther. Nach dem Abdestillieren beziehungsweise Verdunsten des Äthers ergab sich ein dickes, wenig gefärbtes Öl mit esterhaftem Geruche. Das Öl ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und auch in Salzsäure; es gibt mit Chlorkalklösung blaue Farbenreaktion und beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniakentwicklung. Eine Reindarstellung für die Analyse gelang nicht; es ist jedoch anzunehmen, dass das Öl den *normalen Äthylester der Anilidobrenzweinsäure* vorstellt mit folgender Konstitutionsformel:

$$C_6H_5 NH-\underset{\displaystyle CH_2-COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOC_2H_5$$

II. Behandlung der Dicarbonsäure mit Phenylhydrazin.

Es wurde wieder nach Bülows[1]) Angabe verfahren; 1 g Säure wurde mit 1,5 g Phenylhydrazin in einem Proberöhrchen im Schwefelsäurebade $2^1/_2$ Stunden lang auf 128° erhitzt; unter bedeutender Wasserbildung entstand eine gelbrote, dünnflüssige Schmelze, welche beim Erkalten syrupartig wurde. Dieser Syrup wurde mit verdünnter Essigsäure und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak ausgekocht, wodurch ein festes gelbrotes Produkt resultierte, das noch einmal mit Essigsäure und hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak fein verrieben und mit Wasser gewaschen wurde, um es von Phenylhydrazin und von unveränderter Säure vollkommen zu befreien. Das erzielte Produkt wurde durch Auskochen mit Äther, in dem es sehr wenig löslich ist, fast weiss erhalten. Durch Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Alkohol ergab sich eine ganz weisse Substanz in mikroskopisch feinen Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkte 180°, welche gut löslich ist in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Äther und unlöslich in Petroleumäther. Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,0850 g Substanz gaben 13,8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 724 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_2N_5$:	Gefunden;
N: 17,37 %	17,65 %

Die Substanz gibt bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid die von Bülow angegebene tiefrote Farbenreaktion. Es liegt das *normale Phenylhydrazid der Anilidobrenzweinsäure* vor:

```
              CH3
              |
C6 H5 NH—C——CONH—NH C6 H5
              |
              CH2—CO NH—NH C6 H5
```

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 125 und 236, 194.

III. Zersetzung der Anilidobrenzweinsäure mit Salzsäure.

Reissert[1]) gibt an, dass seine durch Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure auf 100° gewonnene Pyranilpyroïnsäure, der er die Formel

$$\begin{array}{lcl} & & CH_3 \\ & & | \\ C_6H_5\,N & — & C — COOH \\ \diagdown & & | \\ & & CH_2 \\ & & | \\ & \diagdown & CO \end{array}$$

zuschreibt, unter dem Einflusse von Säuren oder Alkalien in Anilin und Mesakonsäure gespalten wird. Da aber später Anschütz bewiesen hat, dass die Reissert'sche Pyranilpyroïnsäure nichts anderes ist als Mesakonanilsäure von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C — CO\,.\,NH\,C_6H_5 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

so bietét die bezeichnete Spaltung in Anilin und Mesakonsäure an sich nichts besonders merkwürdiges. Indem ich auf Anilidobrenzweinsäure Salzsäure einwirken liess, kam ich zu einer ganz ähnlichen interessanten Spaltung dieser Säure.

Nach einem Vorversuche arbeitete ich quantitativ: Genau 5 g trockener, salzsaurer Anilidobrenzweinsäure wurden fein gepulvert und mit 20%iger Salzsäure in eine starke Glasröhre eingeschlossen. Die Röhre wurde dann im Kanonenofen sechs Stunden lang auf 120° erhitzt und nach dem Erkalten geöffnet, wobei sich kaum merklicher Druck zeigte. (Bei einem anderen Versuche wurde auf 135° erhitzt; beim Öffnen der Röhre zeigte sich starker Druck; es war Kohlensäure abgespalten worden). Die Röhre enthielt eine fast farblose Lösung, welche quantitativ

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1946.

aus derselben herausgespült und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wurde; hierbei schied sich ein Öl aus, welches sich beim Vorversuche durch Chlorkalk-, Isonitrilreaktion etc. als *Anilin* erwiesen hatte. Das Anilin wurde nun mit Wasserdampf abgetrieben, das erhaltene Destillat mit Äther öfters ausgezogen, dieser von der wässerigen Lösung getrennt, getrocknet und abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde noch durch Durchleiten von Wasserstoff ganz von Äther befreit und gewogen. Gewicht desselben 1,7 g; theoretisch müssten aus den 5 g salzsaurer Anilidobrenzweinsäure 1,79 g bei vollkommener Abspaltung erhalten worden sein. Es scheint also in der That, dass das Anilin quantitativ abgespalten wurde.

Die alkalische anilinfreie Lösung wurde nun wieder mit Salzsäure stark angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt; beim Verdunsten der ätherischen Auszüge hinterblieb ein fast weisses, pulveriges Produkt. Dieses hat den Schmelzpunkt 199^0, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 201^0. Es ist prächtig sublimierbar; das rein weisse Sublimationsprodukt hat den Schmelzpunkt 202^0. Mit Natronkalk erhitzt gibt das Produkt keine Ammoniakentwicklung, mit salpetersaurem Silber nur Spuren von Chlor, mit Chlorkalk keine Anilinreaktion. Die wässerige Lösung ist stark sauer, gibt mit Chlorcalcium ein unlösliches Kalksalz und mit basischem Kupferacetat ein dunkelgrünes Kupfersalz, das durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Substanz vom Schmelzpunkte 201^0 wieder zurückgewinnen lässt. Die Substanz ist also eine stickstofffreie Säure und zwar *Mesakonsäure* $COOH-C(CH_3)=CH-COOH$, was aus folgenden Analysenresultaten hervorgeht:

I. 0,1960 g Substanz gaben 0,3325 g Kohlensäure und 0,0820 g Wasser.

II. 0,1560 g Substanz gaben 0,2640 g Kohlensäure und 0,0655 g Wasser.

Berechnet für $C_5H_6O_4$:	Gefunden: I.	II.
C: 46,15 %	46,22	46,15
H: 4,61 %	4,64	4,66

Die von Mesakonsäure befreite, ausgeätherte saure Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Äther ausgekocht, welche Operation eine geringe Menge eines bräunlich gelben, syrupartigen Produktes gab, welches beim Reiben mit einem Glasstabe Krystallnadeln abscheidet, unter dem Exsikkator fest wird und an der Luft wieder zerfliesst. Da diese Eigenschaften auf die von Demarçay[1]) und Morris[2]) und endlich von Bredt[3]) schon beschriebene Methyläpfelsäure oder Oxybrenzweinsäure $COOH-C(CH_3)(OH)-CH_2-COOH$ hinweisen, wurde das Produkt in Wasser gelöst, filtriert und mit reinem kohlensaurem Kalk versetzt. Nach kurzer Zeit wurde vom überschüssigen Kalk filtriert und das neutral reagierende Filtrat längere Zeit gekocht; es resultierte ein weisser, silberglänzender, pulveriger Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Das Präzipitat ist ein organisches Kalksalz und zwar zweifellos das von Bredt beschriebene Kalksalz der Methyläpfelsäure. Die Ausbeute an diesem Salz war so gering, dass auch durch Wiederholung des ganzen Versuches nicht genügend Material zur Analyse erhalten werden konnte. Eine kleine Menge Kalksalz wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingedampft, so dass eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der Säure entstand. Diese wurde mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt; es entstand ein voluminöser Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Es liegt ein Silbersalz vor, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Bredt beschriebenen methyläpfelsaurem Silber übereinstimmt. Hiemit dürfte die Bildung von *Methyläpfelsäure* konstatiert sein.

Bei der Behandlung der Anilidobrenzweinsäure mit Salzsäure sind also zwei Spaltungen eingetreten:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.NH-\underset{\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-COOH = \underset{\underset{\displaystyle CH-COOH}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-COOH + C_6H_5NH_2$$

[1]) Bull. Soc. Chim. 27, 120.

[2]) Journ. Chem. Soc. 37, 6.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1782; 15, 2318. Vergl. auch Purdie, ibid. Ref. 18, 536.

$$C_6H_5.NH-\underset{\substack{| \\ CH_2-COOH}}{\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{C}}-COOH + H_2O =$$

II.

$$HO-\underset{\substack{| \\ CH_2-COOH}}{\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{C}}-COOH + C_6H_5NH_2$$

Zusammenstellung der Versuche.

Darstellung des *Anilacetessigesters* nach Conrad u. Limpach.

Darstellung des *β-Cyan-β-anilidobuttersäureaethylesters.*

I. Anilacetessigester + HCN.

II. Acetessigester + Anilin + HCN.

III. Methode von Schiller-Wechsler.

Versuche mit dem Nitril.

I. Verseifung mit konz. H_2SO_4 }
II. „ „ „ H Cl } *Anilidobrenzweinimid* + *Anilidobrenzweinaminsäureaether* (Esteramid).

III. Behandlung mit kalter Natronlauge: *Anilidobuttersäurenitril.*

IV. „ „ Essigsäureanhydrid: Zersetzung.

Versuche mit dem Imid und Esteramid.

I. Behandlung des Imids mit konz. H_3N }
II. „ „ Esteramids mit konz. H_3N } *Anilidobrenzweinamid.*

Erhitzung des Amids auf 200°: *Imid.*

III. Verseifung des Imids mit kalter Na OH }
IV. „ „ Esteramids mit kalter Na OH } *Anilidobrenzweinaminsäure.*

V. Acetylierung des Imids }
VI. „ des Esteramids } *Monoacetylprodukt* von Schiller-Wechsler.

Verseifg. des Acetylprod. mit kalter Na OH: *Anilidobrenzweinaminsäure.*

VII. Verseifung des Imids mit kochender Na OH: *Anilidobrenzweinsäure.*

Versuche mit der Anilidobrenzweinaminsäure.

I. Esterifizierung: 1. Durch Behandlg. mit gasf. HCl in alkoholischer Lösung: *Imid.*

2. Silbersalz + Jodaethyl: *Esteramid.*

II. Acetylierung: *Monoacetylprodukt* v. Schiller-Wechsler.
III. Behandlung mit Phenylhydrazin: Unbestimmter Erfolg.
IV. „ „ konz. H_2SO_4: *Imid.*
V. „ „ „ HCl: *Imid* + *Anilidobrenzweinsäure.*

Versuche mit der Anilidobrenzweinsäure.

I. Esterifizierung mit gasf. HCl in alkohol. Lösung: *Diaethylester.*
II. Behandlung mit Phenylhydrazin: Normales *Hydrazid.*
III. Spaltung mit Salzsäure: *Mesakonsäure* + *Methyläpfelsäure.*

Zusammenstellung der jetzt bekannten Derivate der Anilidobrenzweinsäure.

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—COOH}{C}}—COOH$$

Anilidobrenzweinsäure.

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—COOC_2H_5}{C}}—COOC_2H_5$$

Diaethylester.

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—CONH_2}{C}}—CONH_2$$

Normales Amid.

$$C_6H_5 . NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—CONH—NHC_6H_5}{C}}—CONH—NHC_6H_5$$

Hydrazid.

$$C_6H_5NH—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—CO}{C}}—CO \bigg\rangle NH$$

Imid

[hievon sind auch bekannt: Monoacetylprodukt, Monobenzoylprodukt, Mononitrosoprodukt, Methylierungsprodukte. Schiller-Wechsler, Ber. 18, 1037].

$$C_6H_5\underset{\displaystyle (C_2H_3O)}{N}—\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2—CO}{C}}—CO \bigg\rangle O$$

β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid

[Anschütz, Ann. 261, 145].

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5.NH{-}C{-}{-}CONH_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2{-}COOH \end{array}$$

Anilidobrenzweinaminsäure.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5.NH{-}C{-}{-}CONH_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

Anilidobrenzweinaminsäure-aethylester (Esteramid).

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_5H_5.NH{-}C{-}{-}CN \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

β-Cyan-β-anilidobuttersäure-aethylester.



